

Please type a plus sign (+) inside this box \longrightarrow $\boxed{+}$

JO	TDAN	TD ANOMITY A			Application Number		10/667,563	
				Filing Date		Sept	September 22, 2003	
~,^				First Named Inv ntor		r Sato	Satoshi Suzuki	
1 Sep. 1				Group Art Unit		1774	1774	
ATENT &	"			Examiner Name		Unki	Unknown	
1	Total Number of Pages	in This Submission		Attorn	ey Docket Numb	per 1300	0-000004	
	ENCLOSURES (check all that apply)							
	Fee Transmittal Form		Assignment Papers (for an Application)			After Allowance Communication to Group		
	Fee Attached		Drawing(s)				ppeal Communication to Board of ppeals and Interferences	
	Amendment / Response		Licensing-related Papers			ppeal Communication to Group Appeal Notice, Brief, Reply Brief)		
	After Final		Petition			roprietary Information		
j	Affidavits/declaration(s)		Petition to Convert to a Provisional Application		□s	tatus Letter		
,	Extension of Time Request		Power of Attorney, Revocation Change of Correspondence Address			Other Enclosure(s) please identify below):		
•	Express Abandonment Request		Terminal Disclaimer			Return postcard		
			Request for Refund					
	☐ Information Disclosure Statement		CD, Number of CD(s)					
	Certified Copy of Priority Document(s)		Bomorko additional fees tha			that may be ount No. 08-0	r is hereby authorized to charge any it may be required under 37 CFR 1.16 or 1.17 it No. 08-0750. A duplicate copy of this	
	Response to Missing Parts/ Incomplete Application			.		ou.		
	Response to Missing Parts under 37 CFR 1.52 or 1.53							
\$	SIGNATURE OF APPLICANT, ATTORNEY, OR AGENT							
*	Firm or Individual name Harness, Dickey &		A		Attorney Name Michael E. Hilton		Reg. No. 33,509	
	Signature Wieles The					-		
	Date	Date December 31, 2003						
	CERTIFICATE OF MAILING/TRANSMISSION							
	addressed to: Directo	r of the U.S. Pate	ent and Trade	ted with the United States Postal Service as express mail in an envelope amark Office, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450, or facsimile the date indicated below.				
	Typed or printed name	ton			Express Ma Label No.	il EV 406 075 688 US (12/31/2003		
	Signature 111. lin		15 lets		Date	December 31, 2003		

JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 Date of Application:

2002年 9月24日

出 願 Application Number:

人

特願2002-277684

[ST. 10/C]:

[J P 2 0 0 2 - 2 7 7 6 8 4]

出 Applicant(s):

大日本印刷株式会社

特許庁長官

Commissioner, Japan Patent Office 2003年10月





ページ: 1/

【書類名】

特許願

【整理番号】

DP6113

【提出日】

平成14年 9月24日

【あて先】

特許庁長官殿

【国際特許分類】

H05B 33/04

【発明の名称】

高分子蛍光体、その製造方法および有機エレクトロルミ

ネッセンス素子

【請求項の数】

7

【発明者】

【住所又は居所】 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株

式会社内

【氏名】

鈴木 聡

【特許出願人】

【識別番号】

000002897

【氏名又は名称】

大日本印刷株式会社

【代理人】

【識別番号】

100077698

【弁理士】

【氏名又は名称】

吉田 勝広

【選任した代理人】

【識別番号】

100098707

【弁理士】

【氏名又は名称】 近藤 利英子

【手数料の表示】

【予納台帳番号】

010135

【納付金額】

21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】

明細書 1

【物件名】

要約書 1 【包括委任状番号】 9714243

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 高分子蛍光体、その製造方法および有機エレクトロルミネッセンス素子

【特許請求の範囲】

【請求項1】 固体状態で可視の蛍光を発光し、下記化学式(1)の繰り返し単位を少なくとも一種類を含み、ポリスチレン換算の数平均分子量が10³から10⁸であることを特徴とする高分子蛍光体。

(化学式1)

$$\begin{bmatrix}
R^1 & R^2 & R^3 & R^4 \\
R^5 & X & Y & Z
\end{bmatrix}$$

(ここで、A r は共役結合に関する炭素原子数が 6 個以上 6 0 個以下からなるアリーレン基、または共役結合に関する炭素原子数が 4 個以上 6 0 個以下からなる複素環化合物基を示す。 X、Y、Z は酸素原子、硫黄原子、カルボニル基、- C(R) $_2$ -で表される基および- NR-で表される基からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の基を示す。 X、Y、Z が置換基 R を含む場合には、その置換基 R と、化学式(1)の R 1 ~ R 6 は、それぞれ独立に水素原子、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基、炭素数 1 ~ 20 のアルキルチオ基、炭素数 1 ~ 60 のアルキルシリル基、炭素数 1 ~ 60 のアリールアルコキシ基、炭素数 2 ~ 60 のでリールアルコキシ基、炭素数 2 ~ 60 のでリールアルコキシ基、炭素数 2 ~ 60 のでリールアルコキシ基、炭素数 2 ~ 60 のでリールアルカールアミノ基、炭素数 2 ~ 60 のでである。)

2/

【請求項2】 下記一般式(1)で表される単量体単独、又は該単量体と共役結合に関する炭素原子数が6個以上60個以下からなる芳香族化合物、または共役結合に関する炭素原子数が4個以上60個以下からなる複素環化合物とを重合させることを特徴とする請求項1に記載の高分子蛍光体の製造方法。

一般式(1)

【請求項3】 一般式(1)で表される単量体が、下記式(1)または(2)で表される化合物である請求項2に記載の高分子蛍光体の製造方法。

$$\begin{array}{c} \text{(2)} \\ \text{$^{\text{C}_8\text{H}_{17}}$} \\ \text{$^{\text{C}_8\text{H}_{17}}$} \\ \text{$^{\text{C}_8\text{H}_{17}}$} \end{array}$$

【請求項4】 一対の対向電極と、これらによって挟持された単層あるいは多層の有機化合物層から構成されている有機エレクトロルミネッセンス素子において、請求項1に記載の高分子蛍光体を少なくとも一種類含有する層を有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項5】 陰極と発光層の間に隣接して電子輸送性化合物を含む層を設けた 請求項4に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項6】 陽極と発光層の間に隣接して正孔輸送性化合物を含む層を設けた 請求項4に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項7】 陰極と発光層の間に隣接して電子輸送性化合物を含む層を設け、

かつ陽極と発光層の間に隣接して正孔輸送性化合物を含む層を設けた請求項4に 記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【発明の詳細な説明】

$[0\ 0\ 0\ 1]$

【発明の属する技術分野】

本発明は、高分子蛍光体および該高分子蛍光体を用いて作製された有機エレク トロルミネッセンス素子に関する。

$[0\ 0\ 0\ 2]$

【従来の技術】

電界発光を利用したエレクトロルミネッセンス素子(以下、エレクトロルミネ ッセンスを「EL」と略記する)は、薄型である、自己発光であるため視認性が 高く視野角が広い、かつ完全固体であるため耐衝撃性に優れているなどの優れた 特徴を有することから、各種表示装置における発光素子としての利用が注目され ている。

[0003]

このEL素子には、発光材料に無機化合物を用いてなる無機EL素子と有機化 合物を用いてなる有機EL素子とがある。このうち特に有機EL素子は、印加電 圧を大幅に低くできるうえ、小型化が容易であって、消費電力が小さく、面発光 が可能であり、かつ三原色発光も可能であることから、次世代の発光素子として 研究開発がなされている。

$[0\ 0\ 0\ 4]$

この有機EL素子の構成については、陽極/有機発光層/陰極の構成を基本と し、これに正孔注入輸送層や電子注入層を適宜設けたもの、例えば、陽極/正孔 輸送層/有機発光層/陰極や、陽極/正孔輸送層/有機発光層/電子注入層/陰 極などの構成のものが知られている(非特許文献1及び2参照)。さらに、有機 EL素子のなかで発光材料として高分子蛍光体を用いた素子が知られている。高 分子蛍光体としては、ポリーpーフェニレンビニレン誘導体からなる高分子蛍光 体が報告されている(非特許文献3及び4参照)。

[0005]

高分子蛍光体をフルカラーディスプレイ用途に用いる場合には、光の三原色である赤、緑、青色の蛍光をすべて得る必要があるが、ポリーpーフェニレンビニレン誘導体から青色発光を得ることは困難であるという問題があり、これに替わる高分子として注目されているのがポリフルオレン系の高分子である。ポリフルオレンは熱的および化学的に安定で、溶液状態あるいは固体状態で非常に強い蛍光性を示す。また、アルキル長鎖などの置換基を導入することで有機溶媒に可溶となり成膜性に優れる、青色発光を比較的容易に得ることができるという優れた特徴を有する(非特許文献5及び6参照)。

[0006]

しかしながら、ポリーp-フェニレンビニレンやポリフルオレンを含めたこれらの π 共役系高分子には分子構造に起因した液晶性があり、加熱または電界印加によって分子鎖同士が会合し、それに基づくエキシマーを形成して発光波長の長波長化や発光効率の低下という問題を有する。詳しくは、高分子主鎖の構造が平面的であり、複数の高分子主鎖がその平面に垂直な方向に重なりあうことで、高分子主鎖の平面上に存在する π 電子間の π - π 相互作用によって安定化してエキシマーを形成する。

[0007]

一方、このようなエキシマー発光をいかに抑えるかという観点から、熱安定性を高めることを目的とした研究開発も行なわれている。分子量の高い高分子鎖は糸毬が互いに絡み合った状態になっているために分子鎖の移動度が小さいことに対して、分子量の低い高分子鎖は移動度が大きいため加熱や電界によって移動して会合してしまうと推測されている。

[0008]

このエキシマー形成は特に青色発光素子で顕著である。そのため、GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)装置を利用して低分子量成分を除去した高分子を発光層に使用した素子も報告されている(非特許文献 7参照)。しかしながら、100 c d / m 2 での発光効率は 1.5 c d / A であり、実用化にとって不可欠な青色発光、長寿命、高効率および優れた熱安定性のすべての条件を満たす高分子有機 E L 素子はこれまで見出されていないのが現状であった。

[0009]

【非特許文献1】

C. W. Tang et. al., Appl. Phys. Lett., vol. 51, p. 913(1987)

【非特許文献2】

C. Adachi et.al., Jpn. J. Appl. Phys., vol. 27, p. L713(1988)

【非特許文献3】

H. Burroughes et.al., Nature vol. 356, P. 539 (1990)

【非特許文献4】

D. Braun et. al., Appl. Phys. Lett., vol. 58, p. 1982 (1991)

【非特許文献5】

M. Fukuda et.al., Jpn. J. Appl. Phys., vol. 28, p. L1433(1989)

【非特許文献6】

Y. Ohmori et.al., Jpn. J. Appl. Phys., vol. 30, p. L1941 (1991)

【非特許文献7】

K.-H. Weinfurtnaer et.al., Appl. Phys. Lett., vol. 76, p. 2502 (2000)

[0010]

【発明が解決しようとする課題】

本発明はこのような事情に対処して為されたもので、長寿命でかつ高い発光輝度を有するうえ、熱安定性に優れる実用的な高分子蛍光体および有機EL素子を提供することを目的とする。

[0011]

【課題を解決するための手段】

本発明者は、前記の好ましい性質を有する高分子蛍光体および有機EL素子を開発すべく鋭意研究を重ねた結果、有機発光層として、特定の構造を有する高分子蛍光体を用いた有機EL素子が、その目的に適合し得ることを見出した。本発明はかかる知見に基づいて完成したものである。

$[0\ 0\ 1\ 2]$

すなわち、本発明は、固体状態で可視の蛍光を発光し、下記化学式(1)の繰り返し単位を少なくとも一種類を含み、ポリスチレン換算の数平均分子量が10

3から108であることを特徴とする高分子蛍光体を提供する。

[0013]

(化学式1)

[0014]

(ここで、A r は共役結合に関する炭素原子数が 6 個以上 6 0 個以下からなるアリーレン基、または共役結合に関する炭素原子数が 4 個以上 6 0 個以下からなる複素環化合物基を示す。 X、Y、Z は酸素原子、硫黄原子、カルボニル基、- C (R) $_2$ -で表される基および- N R -で表される基からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の基を示す。 X、Y、Z が置換基 R を含む場合には、その置換基 R と、化学式(1)の R 1 ~ R 6 は、それぞれ独立に水素原子、炭素数 1~ 2 0 のアルキル基、炭素数 1~ 2 0 のアルコキシ基、炭素数 1~ 2 0 のアルキルチオ基、炭素数 1~ 6 0 のアルキルシリル基、炭素数 1~ 4 0 のアルキルアミノ基、炭素数 1~ 6 0 のアリールアルコキシ基、炭素数 1~ 6 0 のでリールアルコキシ基、炭素数 1~ 6 0 のでリールアルコキシス 炭素数 1~ 6 0 のでリールアルコキシス 炭素数 1~ 6 0 のでリールアルス 炭素数 1~ 6 0 のでリールアルス 炭素数 1~ 6 0 のでリールアルス 炭素数 1~ 6 0 のでリールアルコキシ基、炭素数 1~ 6 0 のでリールアルコキシス 炭素数 1~ 6 0 のでリールアルス 炭素数 1~ 6 0 のでリールアルコキシス 炭素数 1~ 6 0 のでリールアルス 1~ 6 0 のでリールアルス 1~ 6 0 のでリールス 1~ 6 0 のでリールアルス 1~ 6 0 のでリールス 1~ 6 0 の

[0015]

また、本発明は、下記一般式(1)で表される単量体単独、又は該単量体と共役結合に関する炭素原子数が6個以上60個以下からなる芳香族化合物、または共役結合に関する炭素原子数が4個以上60個以下からなる複素環化合物とを重合させることを特徴とする前記化学式1で表される高分子蛍光体の製造方法を提

供する。

[0016]

ここで、Aは水素原子又はハロゲン原子を表し、X、Y、Z、 $R^{1} \sim R^{6}$ は、前記化学式1の場合と同意義を有する。Aとしては、ハロゲン原子、特に臭素原子であることが好ましい。さらに好ましい一般式(1)で表される単量体は、下記式(1)または(2)で表される化合物である。

(1) Br (2)
$$C_{8}H_{17}$$
 $C_{8}H_{17}$ $C_{8}H_{17}$ $C_{8}H_{17}$

[0017]

また、本発明は、一対の対向電極と、これらによって挟持された単層あるいは 多層の有機化合物層から構成されている有機EL素子において、上記の高分子蛍 光体を少なくとも一種類を含有する層を有することを特徴とする有機EL素子を 提供する。

[0018]

上記EL素子においては、陰極と発光層の間に隣接して電子輸送性化合物を含む層を設けたEL素子;陽極と発光層の間に隣接して正孔輸送性化合物を含む層を設けたEL素子;および陰極と発光層の間に隣接して電子輸送性化合物を含む層を設け、かつ発光層の間に隣接して正孔輸送性化合物を含む層を設けたEL素子が好適である。

[0019]

【発明の実施の形態】

次に好ましい実施の形態を挙げて本発明をさらに詳しく説明する。

本発明の高分子蛍光体は、固体状態で可視の蛍光を発光し、ポリスチレン換算の数平均分子量が103から108である高分子蛍光体において、前記化学式(1)で示される繰り返し単位を少なくとも1種類を含み、かつそれらの繰り返し単位の合計が全繰り返し単位の50モル%以上100モル%以下であることが好ましい。

[0020]

化学式(1)におけるArは、共役結合に関する炭素原子数が6個以上60個以下からなるアリーレン基、または共役結合に関する炭素原子数が4個以上60個以下からなる複素環化合物基である。具体的には、Arとしては下記に示す芳香族化合物基もしくはその誘導体基が例示される。

[0021]

[0022]

[0023]

[0024]

[0025]

これらの中で、1,4-フェニレン基、2,6-ナフチレン基、4,4'-ビフェニレン基、アントラセン-9,10-ジイル基、2,5-ピリジンジイル基、2,5-チエニレン基もしくはその核置換誘導体、または、1,3-フェニレン基、1,3-ナフチレン基、3,3'-ビフェニレン基、2,4-ピリジンジイル基、2,5-キノリンジイル基もしくはその誘導体基が好ましい。これらを適時選択することで比較的容易に高分子蛍光体の蛍光波長を調節することができる。

[0026]

化学式(1)におけるX、Y、Zは酸素原子、硫黄原子、カルボニル基、-C(R) $_2$ -で表される基および-NR-で表される基からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の基を示す。これらは同一であってもよいし、異なる基であってもよく、それぞれ独立に選択される。具体的には、下記に示す構造が例示される。

[0027]

(化学式 3)

[0028]

A r の例示式中のR、および、X、Y、Z のうち-C (R) 2^- 、-NR - で示される基である場合のR、および、化学式(1)における R^1 \sim R^6 は水素原子、炭素数1 \sim 2 0のアルキル基、炭素数1 \sim 2 0のアルコキシ基、炭素数1 \sim 4 0のアルキルシリル基、炭素数1 \sim 4 0のアルキルアミノ基、炭素数1 \sim 4 0のアリールオキシ基、炭素数1 \sim 4 0のアリールアミノ基、炭素数1 \sim 4 0のアリールアルスキシ基、炭素数1 \sim 4 0のアリールアシーを表表数1 \sim 4 0のアリールアルスキシを、炭素数1 \sim 4 0のでカールアシーを表表数1 \sim 4 \sim 4 0のでカールアシーを表表数1 \sim 4 \sim 4 0のでカールアシーを表表数1 \sim 4 \sim

[0029]

ここで、炭素数1~20のアルキル基としてはメチル基、エチル基、nープロピル基、iープロピル基、nーブチル基、iーブチル基、secーブチル基、tーブチル基、nーヘキシル基、nーオクチル基、ノニル基、デシル基、ラウリル基などが挙げられ、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基が好ましい。

[0030]

炭素数1~20のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基を基、オクチルオキシ基、ノニルオキシ基、デシルオキシ基、ラウリルオキシ基などが挙げられ、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、オクチルオキシ基、デシルオキシ基が好ましい。炭素数1~20のアルキルチオ基としては、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、ブチルチオ基、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、ヘプチルチオ基、オクチルチオ基、ノニルチオ基、デシルチオ基、ラウリルチオ基などが挙げられ、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、オクチルチオ基、デシルチオ基が好ましい。

$[0\ 0\ 3\ 1]$

炭素数1~60のアルキルシリル基としては、メチルシリル基、エチルシリル基、プロピルシリル基、ブチルシリル基、ペンチルシリル基、ヘキシルシリル基、ラウリルシリル基、オクチルシリル基、ノニルシリル基、デシルシリル基、ラウリルシリル基、トリメチルシリル基、エチルジメチルシリル基、プロピルジメチルシリル基、ブチルジメチルシリル基、ペンチルジメチルシリル基、ヘキシルジメチルシリル基、ヘプチルジメチルシリル基、オクチルジメチルシリル基、ノニルジメチルシリル基、デシルジメチルシリル基、デシルジメチルシリル基、オクチルシリル基、デシルシリル基、ペンチルシリル基、ベキシルシリル基、オクチルシリル基、デシルシリル基、ペンチルジメチルシリル基、ヘキシルジメチルシリル基、オクチルシリル基、オクチルシリル基、オクチルジメチルシリル基、デシルジメチルシリル基、デシルジメチルシリル基、デシルジメチルシリル基、デシルジメチルシリル基が好ましい。

[0032]

炭素数1~40のアルキルアミノ基としては、メチルアミノ基、エチルアミノ 基、プロピルアミノ基、ブチルアミノ基、ペンチルアミノ基、ヘキシルアミノ基 、ヘプチルアミノ基、オクチルアミノ基、ノニルアミノ基、デシルアミノ基、ラウリルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基などが挙げられ、ペンチルアミノ基、ヘキシルアミノ基、オクチルアミノ基、デシルアミノ基が好ましい。

[0033]

炭素数 $6\sim60$ のアリール基としては、フェニル基、 $C_1\sim C_{12}$ アルコキシフェニル基($C_1\sim C_{12}$ は、炭素数 $1\sim12$ であることを示す。以下も同様である。)、 $C_1\sim C_{12}$ アルキルフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基などが例示され、 $C_1\sim C_{12}$ アルコキシフェニル基、 $C_1\sim C_{12}$ アルキルフェニル基が好ましい。

[0034]

炭素数 $6\sim 6$ 0 のアリールオキシ基としては、フェノキシ基、 $C_1\sim C_{12}$ アルコキシフェノキシ基、 $C_1\sim C_{12}$ アルキルフェノキシ基、1 ーナフチルオキシ基、2 ーナフチルオキシ基などが挙げられ、 $C_1\sim C_{12}$ アルコキシフェノキシ基、 $C_1\sim C_{12}$ アルキルフェノキシ基が好ましい。

[0035]

炭素数 $6\sim 6$ 0 のアリールアルキル基としては、フェニルー $C_1\sim C_{12}$ アルキル基、 $C_1\sim C_{12}$ アルコキシフェニルー $C_1\sim C_{12}$ アルキル基、 $C_1\sim C_{12}$ アルキルフェニルー $C_1\sim C_{12}$ アルキル基、 $C_1\sim C_{12}$ アルキル基、 $C_1\sim C_{12}$ アルキル基、 $C_1\sim C_{12}$ アルキル基などが挙げられ、 $C_1\sim C_{12}$ アルコキシフェニルー $C_1\sim C_{12}$ アルキル基、 $C_1\sim C_{12}$ アルキル基が好ましい。

[0036]

炭素数 $6 \sim 6$ 0 のアリールアルキル基としては、フェニルー $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニルー $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニルー $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基、1 ーナフチルー $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基、2 ーナフチルー $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基などが挙げられ、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニルー $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基が好ましい。

[0037]

[0038]

炭素数 $6\sim 60$ のアリールアミノ基としては、フェニルアミノ基、ジフェニルアミノ基、 $C_1\sim C_{12}$ アルコキシフェニルアミノ基、ジ($C_1\sim C_{12}$ アルコキシフェニル)アミノ基、ジ($C_1\sim C_{12}$ アルキルフェニル)アミノ基、1ーナフチルアミノ基、2ーナフチルアミノ基などが挙げられ、 $C_1\sim C_{12}$ アルキルフェニルアミノ基、ジ($C_1\sim C_{12}$ アルキルフェニルアミノ基、ジ($C_1\sim C_{12}$ アルキルフェニル)アミノ基が好ましい。

[0039]

炭素数 $4\sim6$ 0 の複素環化合物基としては、チエニル基、 $C_1\sim C_{12}$ アルキルチエニル基、ピロリル基、フリル基、ピリジル基、 $C_1\sim C_{12}$ アルキルピリジル基などが挙げられ、 $C_1\sim C_{12}$ アルキルチエニル基、 $C_1\sim C_{12}$ アルキルピリジル基が好ましい。ハロゲン原子としてはフッ素、塩素、臭素、ヨウ素原子などが挙げられる。

[0040]

Rおよび R^{1} ~ R^{6} の例のうち、アルキル基を含む置換基においては、それらは直鎖、分岐または環状のいずれかまたはそれらの組合せであってもよく、直鎖でない場合、例えば、イソアミル基、2-エチルヘキシル基、3, 7-ジメチルオクチル基、シクロヘキシル基、4-C $_{1}$ ~ C_{12} アルキルシクロヘキシル基などが例示される。

[0041]

さらに化学式(1)において、 R^1 と R^2 、 R^3 と R^4 、あるいは R^2 と R^3 のうち少なくとも1個が互いに結合して、飽和あるいは不飽和の五員環、六員環、七員環を形成しても、あるいは形成していなくてもよい。さらにその場合、ヘテロ原子(N、O、S)を介して環を形成してもよい。これの具体的な例としては、R

 1 と R^{2} 、 R^{3} と R^{4} がそれぞれ不飽和六員環を形成する場合は、次の化学式で表される基などが挙げられる。

[0042]

 R^1 と R^2 、 R^3 と R^4 がそれぞれ飽和六員環を形成する場合は、次の化学式で表される基などが挙げられる。

[0043]

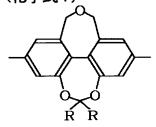
 R^1 と R^2 がヘテロ原子Oを介して飽和五員環を形成し、 R^3 と R^4 がヘテロ原子Nを介して飽和五員環を形成する場合は、次の化学式で表される基などが挙げられる。

[0044]

 R^2 と R^3 がヘテロ原子Oを介して七員環を形成する場合は、次の化学式で表さ

れる基などが挙げられる。

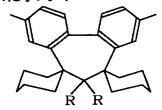
(化学式 7)

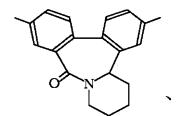


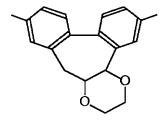
[0045]

X、Y、Zが-C(R) $_2-$ 、-N R--で表される置換基のときに、二つのRが飽和あるいは不飽和の五員環または六員環を形成してもよいし、あるいは形成していなくてもよい。さらにその場合、 \wedge テロ原子(N、O、S)を介して環形成してもよい。これの具体的な例としては、次の化学式で表される基などが挙げられる。

(化学式8)







[0046]

本発明の高分子蛍光体は繰り返し単位に七員環を有しており、高分子鎖形状が 平面状の配置を取ることができない。このために複数の高分子鎖が重なり合って エキシマーを形成することが困難になり、エキシマー形成による発光波長の長波 長化、発光効率の低下という問題が発生しにくいという優れた性質を有する。ま た、繰り返し単位である七員環構造には不斉中心を持たない立体不斉が存在する が、RまたはSのいずれか一方に光学分割してもよいし、しなくてもよい。光学 分割を行なわずにR、Sがランダムに重合していることが合成にあたり簡便であ って好ましい。

[0047]

化学式(1)で示される繰り返し単位の合計は、全繰り返し単位の50モル%

以上100モル%以下であり、繰り返し単位の構造にもよるが、60モル%以上100モル%以下であることが望ましく、70モル%以上100モル%以下であることがさらに好ましい。化学式(1)で示される繰り返し単位以外の共重合相手としては、上記の条件を満たしていれば特に限定されないが、溶解性または蛍光強度を低下させることのない構造を有するものが望ましい。

[0048]

本発明に用いられる高分子蛍光体の末端基は特に限定されないが、重合活性基がそのまま残っていると、EL素子にした場合の発光特性や寿命が低下する可能性があるので、安定な基で保護されていることが望ましい。

[0049]

本発明の高分子蛍光体の重合度は、分子量がポリスチレン換算で $10^3 \sim 10^8$ であり、溶解性および成膜性の観点からは $10^4 \sim 10^6$ が好ましい。それらの重合度は、繰り返し構造やその割合によっても変化する。成膜性の点から一般には繰り返し構造の合計数は好ましくは $2 \sim 10$, 000、さらに好ましくは $3 \sim 3$, 000、特に好ましくは $4 \sim 1$, 000である。ここで、分子量はクロロホルムを溶媒として、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により求めたポリスチレン換算の数平均分子量である。

[0050]

なお、本発明の高分子蛍光体は、化学式(1)で示される繰り返し単位の合計が全繰り返し単位の50モル%以上である重合体または共重合体であるが、共重合体の場合にはランダム、ブロック、またはグラフト共重合体であってもよいし、それらの中間的な構造を有する高分子、例えば、ブロック性を帯びたランダム共重合体であってもよい。

$[0\ 0\ 5\ 1]$

本発明の高分子蛍光体は、溶剤に溶解させて成膜することができる。本発明の高分子蛍光体に対する良溶媒としては、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエタン、テトラヒドロフラン、トルエン、キシレンなどが例示される。高分子蛍光体の構造や分子量にもよるが、通常はこれらの溶媒に0.1重量%以上溶解させることができる。高分子有機EL素子作成の際にこれらの有機溶媒可溶性の高

分子蛍光体を用いることにより、溶液から成膜する場合、この溶液を塗布後乾燥 により溶媒を除去するだけでよく、製造上非常に有利である。

[0052]

本発明の高分子蛍光体の製造方法としては、芳香族炭素-芳香族炭素間の結合 形成反応により化学式(1)で示される繰り返し単位を含む高分子を合成する。 本発明で用いられる芳香族炭素-芳香族炭素間の結合形成反応には、酸化重合、 グリニアール反応、パラジウム触媒を用いる鈴木カップリング、ニッケル触媒を 用いる山本カップリングなどがあり、これらのうち反応制御、重合度制御、収率 の点で鈴木カップリング、山本カップリングによる方法が好ましい。また、これ らの重合体を高分子有機EL素子の発光材料として使用する場合には、その純度 が発光特性に影響を与えるため、合成後に再沈殿による精製やクロマトグラフィ ーによる分別などの純化処理を行なうことが望ましい。

[0053]

本発明の有機EL素子の構造については、少なくとも一方が透明または半透明である一対の対向電極と、これらによって挟持された単層あるいは多層の有機化合物層に前記本発明の高分子蛍光体を少なくとも一種類を含有する層を有してさえいれば特に制限はなく、公知の構造を採用することができる。例えば、本発明の高分子蛍光体からなる発光層、もしくは本発明の高分子蛍光体と電荷輸送材料(電子輸送材料と正孔輸送材料の総称を意味する)との混合物からなる発光層の両面に一対の電極を有する構造のもの、さらに陰極と発光層の間に電子輸送材料を含む電子輸送層、または陽極と発光層の間に正孔輸送材料を含む正孔輸送層を積層したものが例示される。また、発光層や電荷輸送層は、一層の場合と複数の層を組み合わせる場合も本発明に含まれる。さらに、発光層として例えば下記に述べる本発明の高分子蛍光体以外の発光材料を混合使用してもよい。また、本発明の高分子蛍光体または電荷輸送材料を高分子化合物に分散させた層とすることもできる。

[0054]

本発明の高分子蛍光体とともに使用される電荷輸送材料、すなわち、電子輸送 材料または正孔輸送材料としては公知のものが使用でき、特に限定されないが、 正孔輸送材料としてはピラゾリン誘導体、アリールアミン誘導体、スチルベン誘導体、トリフェニルジアミン誘導体などが例示され、電子輸送材料としてはオキサジアゾール誘導体、アントラキノジメタンもしくはその誘導体、ベンゾキノンもしくはその誘導体、ナフトキノンもしくはその誘導体、アントラキノンもしくはその誘導体、アントラキノンもしくはその誘導体、フルオレノン誘導体、ジフェニルジシアノエチレンもしくはその誘導体、ジフェノキノン誘導体、または8ーヒドロキシキノリンもしくはその誘導体の金属錯体などが例示される。これらのうち、電子輸送性の化合物と正孔輸送性の化合物のいずれか一方、または両方を同時に使用すればよい。これらは単独で用いてもよいし、二種類以上を混合して用いてもよい。発光層と電極の間に電荷輸送層(電子輸送層と正孔輸送層の総称を意味する)を設ける場合、これらの電荷輸送材料を使用して電荷輸送層を形成すればよい。

[0055]

本発明の高分子蛍光体とともに使用できる公知の発光材料としては特に限定されないが、例えば、ナフタレン誘導体、アントラセンもしくはその誘導体、ペリレンもしくはその誘導体、ポリメチン系、キサンテン系、クマリン系、シアニン系などの色素類、芳香族アミン、テトラフェニルシクロペンタジエンもしくはその誘導体、またはテトラフェニルブタジエンもしくはその誘導体、CdSeやCdSなどの可視域にバンドギャップの値を持つ半導体のナノ結晶などを用いることができる。

[0056]

次に、本発明の高分子蛍光体を用いた有機EL素子の代表的な作製方法について述べる。

陽極および陰極からなる一対の電極は、平面発光の有機EL素子を得るためには、電極の少なくとも一方が透明または半透明であって、この透明または半透明な電極側から発光を取り出すことが望ましいが、素子の端面から発光を取り出す形態を取る場合にはこの限りではない。

[0057]

有機EL素子の発光取り出し方向を基板側としたときには、基板および有機E

L素子の電極のうち基板上に設けられる電極が透明または半透明であることが望ましい。基板には石英、ソーダガラスなどのガラス板、金属板や金属箔、アクリル系樹脂、スチレン系樹脂、ポリカーボネート系樹脂などのプラスチックなどが用いられる。

[0058]

電極には導電性の金属酸化物膜や金属薄膜などが用いられる。具体的には、酸化錫、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化インジウム錫(ITO)などの導電性金属酸化物、金、銀、クロム、ニッケルなどの金属、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリピロールなどの有機導電性材料、これらの混合物または積層物などが挙げられ、特に、高導電性や透明性などの点からITOを好ましく陽極として用いることができる。

[0059]

次いで、電極上に発光材料として上記高分子蛍光体、または高分子蛍光体と電荷輸送材料を含む発光層を形成する。形成方法としては、これら材料の溶融液、溶液、分散液、または混合液を使用するスピンコート法、キャストコート法、ディップコート法、ダイコート法、ビードコート法、バーコート法、ロールコート法、スプレーコート法、グラビアコート法、フレキソ印刷法、スクリーン印刷法、オフセット印刷法などの途布方法により成膜することが特に好ましい。

[0060]

発光層の膜厚としては、 $1 \text{ nm} \sim 1 \mu \text{ m}$ 、好ましくは $2 \text{ nm} \sim 500 \text{ nm}$ 、さらに好ましくは $5 \text{ nm} \sim 200 \text{ nm}$ である。なお、塗布法により成膜した場合には、溶媒を除去するために、好ましくは減圧下または不活性雰囲気下で、 $30 \sim 300 \text{ C}$ 、好ましくは $60 \sim 200 \text{ C}$ の温度で加熱乾燥することが望ましい。

$[0\ 0\ 6\ 1]$

また、この発光層と電荷輸送材料とを積層する場合には、上記の成膜方法で発光層を設ける前に陽極上に正孔輸送層を形成する、または、発光層を設けた後に電子輸送層を形成することが望ましい。電荷輸送層の形成方法としては、特に限定されないが、固体状態からの真空蒸着法、または溶融状態、溶液状態、分散液状態、混合液状態からのスピンコート法、キャストコート法、ディップコート法

、ダイコート法、ビードコート法、バーコート法、ロールコート法、スプレーコート法、グラビアコート法、フレキソ印刷法、スクリーン印刷法、オフセット印刷法を用いることができる。電荷輸送層の膜厚としては、 $1 \text{ nm} \sim 1 \mu \text{ m}$ 、好ましくは $2 \text{ nm} \sim 5 0 0 \text{ nm}$ 、さらに好ましくは $5 \text{ nm} \sim 2 0 0 \text{ nm}$ である。

[0062]

次いで発光層または電荷輸送層の上に電極を設ける。この電極は陰極となる。 陰極としては電子を注入しやすいように4 e Vより小さい仕事関数を持つものが 好ましく、アルカリ金属(例えば、リチウム、ナトリウム、セシウムなど)およ びそのハロゲン化物(例えば、フッ化リチウム、フッ化ナトリウム、フッ化セシ ウム、塩化リチウム、塩化ナトリウム、塩化セシウムなど)、アルカリ土類金属 (カルシウム、マグネシウムなど)およびそのハロゲン化物(フッ化カルシウム 、フッ化マグネシウム、塩化カルシウム、塩化マグネシウムなど)、アルミニウ ム、銀などの金属、導電性金属酸化物およびこれらの合金または混合物などが挙 げられる。

[0063]

陰極の作製方法としては真空蒸着法、スパッタリング法、金属薄膜を圧着するラミネート法などが用いられる。陰極作製後、有機EL素子を保護する保護層を装着してもよい。有機EL素子を長期間安定的に用いるためには、素子を外部から保護するために、保護層または保護カバーを装着することが望ましい。この保護層としては、高分子化合物、金属酸化物、金属フッ化物、金属ホウ化物、珪素酸化物、珪素窒化物などを用いることができる。また、保護カバーとしては、ガラス板、表面に低透水率処理を施したプラスチック板などを用いることができ、このカバーを熱硬化樹脂や光硬化樹脂で素子基板と張り合わせて密閉する方法が好適に用いられる。

[0064]

本発明の有機EL素子を用いて面状の素子を得るためには、面状の陽極と陰極が重なり合うように配置すればよい。また、パターン状の発光を得るためには、前記面状の発光素子の表面にパターン状の窓を設けたマスクを設置する方法、非発光部の有機層を極端に厚く形成して実質的に非発光とする方法、陽極または陰

極のいずれか一方、または両方の電極をパターン状に形成する方法が挙げられる。

[0065]

さらに、ドットマトリクス素子とするためには、陽極と陰極をともにストライプ状に形成して直交するように配置する方法、片方の電極をTFTで選択駆動できるようにする方法などが挙げられる。また、同一面状に発光色の異なる有機EL素子を複数配置することにより部分カラー表示、マルチカラー表示、フルカラー表示が可能となる。

[0066]

【実施例】

次に本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

<実施例1>

(高分子蛍光体1の合成)

ジブロモアリール体(下記化学式 9)を乾燥窒素気流下で乾燥テトラヒドロフランに溶解させ、氷冷下で 2-4 ソプロポキシー 4 , 4 , 5 , 5- テトラメチルー 1 , 3 , 2- ジオキサボロランを滴下後、0 \mathbb{C} で 1 時間、さらに室温で 1 2 時間 撹拌した。

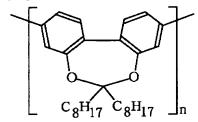
[0067]

[0068]

ここに水を滴下後、ジエチルエーテルで抽出し、無水硫酸マグネシウムで脱水 乾燥後、溶媒を除去した。残存物をエタノールで洗浄後、エーテル/ヘキサン混 合溶媒を用いて再結晶することにより、アリールジボロラン体を得た。窒素気流 下でジブロモアリール体、アリールジボロラン体、テトラキス(トリスフェニル ホスフィン)パラジウムをトルエンに溶解させ、これに $2\,\mathrm{M}$ 炭酸ナトリウム水溶液を加えた後、 $1\,0\,0\,\mathrm{C}$ で $4\,8$ 時間撹拌した。冷却後これをメタノールに注ぎ、固形分を希薄塩酸で洗浄した後、アセトンを溶媒としてソックスレー還流器で溶解成分を除去して不溶部を分離した。これをクロロホルムに溶解させ、メタノールで再沈殿を行なうことにより、目的とする重合体(下記化学式 $1\,0$)を得た。

[0069]

(化学式10)



[0070]

得られた重合体を高分子蛍光体 1 と呼ぶ。高分子蛍光体 1 のポリスチレン換算の数平均分子量は、クロロホルムを溶媒としてゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で求め、その値は 4.0×10^4 であった。高分子蛍光体 1 の構造については、1H-NMR、IRスペクトルで相当するスペクトルを得た

[0071]

(高分子蛍光体 2 の合成)

乾燥窒素気流下で乾燥ジエチルエーテル中で微粒状の金属リチウムを高速で撹拌し、ここに1-ブロモオクタンを徐々に加えることでオクチルリチウムを生成した。ジフェン酸ジエチルを乾燥窒素気流下で乾燥ジエチルエーテルに溶解させ、-78℃でオクチルリチウムのジエチルエーテル溶液を滴下し、1時間撹拌した。ここに水を滴下後、ジエチルエーテルで抽出し、無水硫酸マグネシウムで脱水乾燥後、溶媒を除去した。残存物を、酢酸エチル/ヘキサン混合溶媒を用いてフラッシュカラムクロマトグラフィーによってジオール体を分離した。

[0072]

このジオール体を乾燥窒素気流下で乾燥テトラヒドロフランに溶解させ、パラ

26/

トルエンスルホン酸を加え、200℃で5時間加熱撹拌した。これを室温まで冷却後、水洗し、無水硫酸マグネシウムで脱水乾燥後、溶媒を除去した。残存物を、酢酸エチル/ヘキサン混合溶媒を用いてフラッシュカラムクロマトグラフィーによって分離することにより、アリール体(下記化学式11)を得た。

[0073]

(化学式11) C₈H₁₇ C₈H₁₇ C₈H₁₇

[0074]

上記アリール体をクロロホルムに溶解させ、塩化鉄(III)を加え、0℃で臭素を加えて15時間撹拌した。これをチオ硫酸ナトリウム水溶液で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで脱水乾燥後、溶媒を除去した。残存物を、酢酸エチル/ヘキサン混合溶媒を用いてフラッシュカラムクロマトグラフィーによって分離することによりジブロモアリール体を得た。

[0075]

上記ジブロモアリール体を乾燥窒素気流下で乾燥テトラヒドロフランに溶解させ、氷冷下で2-イソプロポキシ-4, 4, 5, 5-テトラメチル-1, 3, 2 ージオキサボロランを滴下後、0℃で1時間、さらに室温で12時間撹拌した。ここに水を滴下後、ジエチルエーテルで抽出し、無水硫酸マグネシウムで脱水乾燥後、溶媒を除去した。残存物をエタノールで洗浄後、エーテル/ヘキサン混合溶媒を用いて再結晶することにより、アリールジボロラン体を得た。

[0076]

窒素気流下でジブロモアリール体、アリールジボロラン体、テトラキス(トリスフェニルホスフィン)パラジウムをトルエンに溶解させ、これに2M炭酸ナトリウム水溶液を加えた後、100℃で48時間撹拌した。冷却後これをメタノールに注ぎ、固形分を希薄塩酸で洗浄した後、アセトンを溶媒としてソックスレー還流器で溶解成分を除去して不溶部を分離した。これをクロロホルムに溶解させ

、メタノールで再沈殿を行なうことにより、目的とする重合体(化学式12)を 得た。得られた重合体を高分子蛍光体2と呼ぶ。

[0077]

(化学式12)

$$\begin{bmatrix} c_{8}H_{17} & c_{8}H_{17} \\ c_{8}H_{17} & c_{8}H_{17} \end{bmatrix}_{n}$$

[0078]

高分子蛍光体 2 のポリスチレン換算の数平均分子量は、クロロホルムを溶媒としてゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で求め、その値は 2 . 3×10^4 であった。高分子蛍光体 2 の構造については、 1 H-NMR、IRスペクトルで相当するスペクトルを得た。

[0079]

(吸収スペクトル、蛍光スペクトルの測定)

高分子蛍光体1および2はいずれもクロロホルムに容易に溶解させることができた。そのクロロホルム溶液を石英板上にスピンコートして高分子蛍光体1および2のそれぞれの薄膜を成膜した。この薄膜の紫外可視吸収スペクトルと蛍光スペクトルをそれぞれ島津製作所製紫外可視吸収スペクトル測定装置MPC-3100および日立製作所製蛍光分光光度計F-4500を用いて測定した。

[0800]

高分子蛍光体 1 は吸収のピーク波長が 3 5 5 n mであり、蛍光のピーク波長が 4 5 2 n mで青色であった。高分子蛍光体 2 は吸収のピーク波長が 3 4 8 n mであり、蛍光のピーク波長が 4 4 5 n mで青色であった。

[0081]

<実施例2>

(熱安定性の評価)

高分子蛍光体1および2のそれぞれのクロロホルム溶液を石英基板上にスピン

[0082]

<比較例>

ポリ(9,9-ジオクチルフルオレン)のクロロホルム溶液を石英板上にスピンコートして、薄膜を成膜した。この基板をホットプレートを用いて乾燥窒素雰囲気下にて120℃にて24時間加熱した。加熱前のポリ(9,9-ジオクチルフルオレン)薄膜の蛍光ピーク波長は423nmで青色であった。加熱後のポリフルオレン薄膜の蛍光のピーク波長は長波長にシフトして515nmで緑色であった。

[0083]

<実施例3>

(有機EL素子の作製および評価)

ガラス基板上にITOの透明導電性膜が成膜された基板を所望の形状にパターニングした後、洗浄およびUV/オゾン処理を施した。次いで、ポリー3,4ーエチレンジオキシチオフェン/ポリスチレンスルフォネート水分散液(略称PEDO T/PSS、商品名Baytron PTP AI 4083、バイエル社)を洗浄基板上に滴下し、スピンコートした。その後140 $\mathbb C$ のホットプレート上で10分加熱乾燥することにより、100 n mの正孔輸送層を形成した。

[0084]

続いて、高分子蛍光体 1 のトルエン溶液を滴下し、スピンコートした。その後 1 0 0 $\mathbb C$ のホットプレート上で減圧加熱乾燥することにより、1 0 0 $\mathbb C$ n mの電子 輸送兼発光層を形成した。さらに、1 . 0×1 0 $\mathbb C$ n r r の真空条件下で、金属カルシウムを 0 . 2 n m $\mathbb C$ s の成膜速度で 2 0 n m 真空蒸着し、さらにその上に銀を 2 n m $\mathbb C$ s の成膜速度で 8 0 n m 真空蒸着して電極を形成した。

[0085]

このようにして得られた有機EL素子に外部電源(ケースレー社製ソースメーター2400)を接続し、ITOを陽極、そして金属電極を陰極として直流電圧を印加すると、高分子蛍光体の蛍光に相当するスペクトルを有する青色の発光を得た。この素子の輝度はトプコン社製輝度計BM-8を用いて測定した。また、発光スペクトルはトプコン社製分光放射計SR-2を用いて測定した。印加電圧6.8Vのとき100cd/ m^2 で発光した。100cd/ m^2 で発光しているときの発光効率は2.3cd/Aであった。

[0086]

実施例4 (高分子蛍光体の合成)

実施例1と同様にして下記式(1)~(14)で表される高分子蛍光体を合成した。各蛍光体の最大蛍光波長も前記と同様にして測定し、各式に付記した。これらの高分子蛍光体を実施例2及3と同様にして使用し、それぞれ得られたEL素子の性質を調べたところ実施例2及3と同様な結果が得られた。

[0087]

$$\begin{array}{c} (1) \\ C_8H_{17} C_8H_{17} \\ C_8H_{17} C_8H_{17} \\ \end{array} \qquad \begin{array}{c} (3) \\ C_8H_{17} C_8H_{17} \\ \end{array} \qquad \begin{array}{c} (3) \\ C_8H_{17} C_8H_{17} \\ \end{array} \qquad \begin{array}{c} (4) \\ C_8H_{17} C_8H_{17} \\ \end{array} \qquad \begin{array}{c} (4) \\ C_8H_{17} C_8H_{17} \\ \end{array} \qquad \begin{array}{c} (5) \\ C_8H_{17} C_8$$

[0088]

[0089]

[0090]

【発明の効果】

本発明の高分子蛍光体は、強い蛍光を発光し、比較的容易に蛍光波長を調節することができ、耐熱性に優れ、溶媒可溶性なので有機EL素子用の材料として優れている。また、本発明の高分子蛍光体を用いた有機EL素子は、塗布法により容易に作製でき、長寿命で、高い発光効率を有し、熱安定性に優れる素子であっ

て、各種表示装置の発光素子として好適に用いられる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 長寿命でかつ高い発光輝度を有するうえ、熱安定性に優れる実用的な高分子蛍光体、その製造方法および有機EL素子を提供すること。

【解決手段】 固体状態で可視の蛍光を発光し、化学式(1)の繰り返し単位を 少なくとも一種類を含み、ポリスチレン換算の数平均分子量が10³から10⁸で あることを特徴とする高分子蛍光体、その製造方法および有機EL素子。

【選択図】 なし

特願2002-277684

出願人履歴情報

識別番号

[000002897]

1. 変更年月日

1990年 8月27日

[変更理由]

新規登録

住 所 氏 名 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

大日本印刷株式会社